



特 許 願

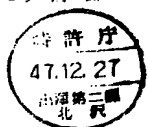
昭和47年/2月27日

2000印

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称
ノ、タープタンジオール⁴¹⁰⁹の製法
2. 発明者⁴¹⁰⁹ ⁷²⁷¹
茨城県稲敷郡阿見町大字若果ノ3ノ5番地
住 所
三菱油化株式会社 中央研究所内
氏 名 金 高 純一 (ほか2名)
3. 特許出願人
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目3番ノ号
名 称 (405) 三菱油化株式会社
(国名) 代表取締役 黒川 久
4. 代 理 人
住 所 東京都港区赤坂二丁目12番14号岡本ビル
氏 名 (7305) 弁理士 中 谷 守 也
5. 添附書類の目録
(1) 明細書 一通
(2) 委任状 一通
(3) 願書副本 一通

47 130003_/_



明 細 書

1. 発明の名称
ノ、タープタンジオール⁴¹⁰⁹の製法
2. 特許請求の範囲
ナトリウム水ガラス、シリコンカーバイド及び黒鉛からなる群より選ばれたノ類又は数種の成形助剤を使用した銅クロマイト成形触媒を固定床として使用してタープテトラクトンと水素とを接触反応させることを特徴とするノ、タープタンジオール⁴¹⁰⁹の製造法
3. 発明の詳細な説明
本発明は、改良銅クロマイト系成形触媒を固定床として用いるタープテトラクトンと水素との接触反応によるノ、タープタンジオール⁴¹⁰⁹の製造法、特にその連続反応によるノ、タープタンジオール⁴¹⁰⁹の製造法に関する。
銅クロマイト系触媒を使用してタープテトラクトンを水素化処理すれば、ノ、タープタンジオール⁴¹⁰⁹が得られることは古くから知られており、最近においても、特許公報及び文献などにて

①9 日本国特許庁 公開特許公報

- ①特開昭 49-87610
- ④3公開日 昭49.(1974) 8.22
- ②1特願昭 47-130003
- ②2出願日 昭47.(1972)12.27
- 審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号	⑤2日本分類
6761 43	16 B422
6518 4A	13(19)G1

の種触媒及びノ、タープタンジオール⁴¹⁰⁹の製造に関する物★の提案がされている。しかし、これら公知方法はいずれもオートクレーブを用いる回分方式のものである。

この種反応は固定触媒床を使用して連続反応を行わせれば、触媒の分離操作が不用となり、工業的に極めて有利となるのは明らかである。銅クロマイト系触媒はその活性が比較的にやく低下すること及び銅クロマイト粉末はそのままで成形が極めて困難であり、かつ触媒活性を低下するおそれのないすぐれた成形助剤が知られていなかったことなどが、固定床連続反応を困難にしていたとみられる。

一般に固定床連続反応においては触媒の活性低下は避けられないものであり、それによる反応率低下を反応温度上昇によつて補うことにより通常は触媒の使用可能時間を延長させるといふ手段がとられているが、反応温度上昇によりしばしば目的物の選択率の低下がみられる。したがつて、連続反応を行うためには長時間活性

を維持でき、更に反応強度が上昇しても目的物の選択率の低下しないような触媒の開発が必要とされる。

本発明者らは、特願昭46-1078号(特開昭47-14/3号)において、活性寿命の長い銅クロマイト触媒に関する提案をしたが、その後の研究によりこの触媒の活性(反応性、選択性及び寿命など)を低下することなしに、その成形性を改善できる数種の成形助剤を見出し、これに基づき本発明を完成したのである。

即ち本発明は、ナトリウム水ガラス、シリコンカーバイド及び黒鉛からなる群より選ばれた1種又は数種の成形助剤を使用した銅クロマイト成形触媒を固定床として使用してアブチロラクトンと水素とを接触反応させることを特徴とするノルボルテンジオールの製造法である。

本発明において使用する触媒は銅クロマイト系触媒成分をナトリウム水ガラス、シリコンカ

-3-

せる活性種として作用するので、すぐれた触媒を得ることができない。そして、この種の成形助剤の適否には一定の法則性のようなものは見当らない。たとえば、成形助剤の酸性、塩基性に注目して検討しても、ナトリウム水ガラスはすぐれた結果を与えるのに、カリウム水ガラスは反応率及び選択率などの点であまり良好な結果を示さなかつた。

本発明で使用する銅クロマイト成形触媒は種々の方法により製造できるのは勿論であるが、その代表的な方法としては次の二つの方法があげられる。

(1) まず、通常の銅クロマイト触媒の調製に際して用いられると同様の銅クロムケーキを調製し、必要に応じてこれに所量の添加成分を添加する。添加成分として望ましいものは特願昭46-1078号において提案したカリウム、ナトリウム、ルビジウム、アルミニウム、チタニウム、鉄、コバルト及びニッケルから選ばれた成分である。これらの添加成分は、チタニ

ウムカーバイド及び黒鉛からなる群より選ばれた1種又は数種の成形助剤を用いて成形した触媒である。助剤として使用されるナトリウム水ガラス、シリコンカーバイド及び黒鉛には特に制限はなく、一般的にいつて触媒成形の担体あるいは助剤として市販され、使用されているものを用いることができる。

銅クロマイト触媒成分としては種々のものを使用できるのは勿論であるが、本発明者らが特願昭46-1078号において提案したものはその活性寿命が長く、選択率が高いので特に好ましいものである。

成形助剤のナトリウム水ガラス、シリコンカーバイド及び黒鉛は成形を容易にし、成形触媒の強度を向上させるとともに、不都合な副反応を起さず、かつ触媒活性を低下させるおそれがない。成形助剤として、これらの助剤以外の助剤、たとえばカリウム水ガラス、ペーサイトアルミナ、シリカ及びシリカーアルミナなどを用いた場合には、これらの助剤は副反応を促進さ

-4-

す。ウム成分以外はそれぞれの硝酸塩又は炭酸塩の水溶液として銅クロムケーキに添加するのが望ましい。また、チタニウム成分の場合には二酸化チタンに水を加えて攪和して得られたペースト状物として添加するのが望ましい。いずれの場合にも、これら成分を添加してから充分に攪和する。

次に、得られた銅クロムケーキを100~110℃で乾燥し、上記した成形助剤を加えて充分に攪和後、通常の成形機を用いて成形する。成形物を石英管中に入れ、空気流中で分解及び焼成を行なう。分解は210~270℃の温度で、焼成は350℃程度の温度で行なう。分解時にペレットの一部が破壊されて粉化することもあるが、この粉末は再び成形に使用できる。

(2) (1)の場合と同様にして得られた銅クロムケーキの乾燥物を粉砕状のまま210~270℃で分解焼成する。得られた黒色粉砕に成形助剤を加え、充分に攪和し、成形助剤としてナトリウム水ガラスを使用したときは100

〜/10℃で乾燥してから、他の成形助剤を用いたときはそのまま成形機によりペレット状に成形し、空気流中で350℃の温度で1時間焼成する。

以上の二つの触媒調製法を比較すると、触媒活性の点においては(1)の方法の方がややすぐれており、選択率の温度依存性には差は認められない。

成形助剤の量は、助剤の種類によっても多少異なるが、通常、成形触媒の15重量%、好ましくは2〜12重量%程度が適当である。助剤の量が多すぎると成形触媒の単位重量当りの有効成分の量が減少し、活性が低下するし、少なすぎると充分な強度を有する成形触媒が得られない。

本発明の新規触媒を使用して γ -ブチロラクトンを水素化する場合の反応条件は、一般的にいつて公知の触媒を使用する際の条件と本質的に変わらない。即ち水素化反応温度は150〜260℃、好ましくは180〜230℃で行なわれる。

ニモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ 15/部及び28%アンモニア水225部を900部の脱塩水に溶かした水溶液に充分を攪拌を行ないながら滴下して銅クロム化でん物を得る。この滴下時の温度は75〜85℃に保持する。この化でん物を母液から固通分離し、銅クロムケーキ33/部を得る。このケーキ中の銅及びクロムの分析を行つたところ、金属銅及び金属クロム換算でそれぞれ1.0重量%及び1.07重量%であり、銅とクロムの原子比は1:2.78であつた。

このケーキ100gに対して、硝酸カリウム (KNO_3) 2530gを水溶液で加えた後エーガーで充分に攪和し、100〜110℃の温度で乾燥する。市販のナトリウム水ガラス3号(小原化学社製)溶液22gを加え、再びエーガーで充分に攪和し、100〜110℃で乾燥する。次いで、通常の触媒成形機を用いてこれを5mm×5mmのペレットに成形し、内径35mmの石英管中で空気流速1000〜2000cc/minの条件下で分解処理し、さらに350℃で

。反応温度が低い場合は反応速度が小さく、反応温度が高すぎると副反応物の生成が多くなり好ましくない。反応圧力は、反応速度が反応水素圧に対してほぼ一次であるので、高い程有利といえるが、30〜50kg/cm²の圧力下でも反応は進行する。一般には反応圧は100kg/cm²前後が好ましい。原料の γ -ブチロラクトンと水素とのモル比は $\text{H}_2/\gamma\text{-BL}$ として2〜10が適当であり、また γ -ブチロラクトンのLHVは0.3〜3hr⁻¹が適当である。

次に、実施例(比較例付記)により本発明をさらに詳しく説明するが、実施例において使用した触媒は下記の触媒調製例1〜6により調製された触媒であり、比較例において使用した触媒は下記の比較触媒調製例1〜4により調製された触媒である。これらの例における部はいずれも重量部を示す。

触媒調製例1

硝酸銅 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 260部を900部の脱塩水に溶かした水溶液を、重クロム酸ア

1時間焼成して、触媒を調製した(以下、この触媒を「触媒-1」という。)

触媒調製例2

触媒調製例1において、ナトリウム水ガラスに代えて市販のシリコンカーバイド粉末(不二見研磨材社製)32gを使用し、かつ助剤添加後の乾燥を行なわない場合は、同例1と同様の方法により触媒を調製した(以下、この触媒を「触媒-2」という。)

触媒調製例3

触媒調製例2において、シリコンカーバイド粉末に代えて市販の黒鉛粉末32gを使用する場合は、同例2と同様の方法により触媒を調製した(以下、この触媒を「触媒-3」という。)

触媒調製例4

触媒調製例2において、シリコンカーバイド粉末32gに代えてシリコンカーバイド16g及び黒鉛16gを使用する場合は、同例2と同様の方法により触媒を調製した(以下、この触

媒を「触媒-4」という。))。

触媒調製例5

触媒調製例1において、硝酸カリウム添加、押和、乾燥後の銅クロム粉末を石英管中で分解しておいた黒色粉末にナトリウム水ガラス3.2gを加え、押和、乾燥後タブレットとし再び石英管中で350℃で1時間焼成するほかは、同例1に準じて触媒を調製した(以下、この触媒を「触媒-5」という。))。

触媒調製例6

触媒調製例5において、ナトリウム水ガラスに代えてシリコンカーバイド粉末を使用するほかは、同例5と同様の方法により触媒を調製した(以下、この触媒を「触媒-6」という。))。

比較触媒調製例7

触媒調製例1におけるナトリウム水ガラスに代えてカリウム水ガラスを使用するほかは、同例1と同様の方法により触媒を調製した(以下、この触媒を「比較触媒-1」という。))。

-11-

ンの LHSV 0.50 hr⁻¹、反応圧力 100 kg/cm²、反応管出口の水素流速 2.8/hr (常温常圧換算)、反応温度 180℃~220℃の範囲上昇中で、上記の各種の触媒を使用して連続運転を行なった。触媒活性安定後の 180℃と 220℃の2点で測定した r-ブチロラクトンの反応率及び、4-ブタンジオールの選択率は下表に示すとおりであつた。

例	触媒の種類	180℃		220℃	
		反応率 (モル%)	選択率 (モル%)	反応率 (モル%)	選択率 (モル%)
実施例1	触媒-1	79	99.8	94	98.0
2	-2	80	99.8	93	98.0
3	-3	80	99.8	94	98.0
4	-4	80	99.8	94	98.1
5	-5	66	99.7	89	97.8
6	-6	80	99.8	92	98.0
比較例1	比較触媒-1	49	99.3	82	94.7
2	-2	76	98.9	93	90.7
3	-3	80	99.6	92	95.7
4	-4	77	98.6	91	84.6

比較触媒調製例2

触媒調製例2におけるシリコンカーバイド粉末に代えてペーマイトアルミナ粉末を使用するほかは、同例2と同様の方法により触媒を調製した(以下、この触媒を「比較触媒-2」という。))。

比較触媒調製例3

触媒調製例6におけるシリコンカーバイド粉末に代えてシリカ粉末を使用するほかは、同例6と同様の方法により触媒を調製した(以下、この触媒を「比較触媒-3」という。))。

比較触媒調製例4

触媒調製例6におけるシリコンカーバイド粉末に代えてシリカ-アルミナ粉末を使用するほかは、同例6と同様の方法により触媒を調製した(以下、この触媒を「比較触媒-4」という。))。

実施例1~6

内径 2.8mm、長さ 500mm のステンレス製反応管に触媒 30g を充填し、r-ブチロラクトン

-12-

表より明らかなように、比較例に比べて本発明の触媒は反応温度が 180℃ から 220℃ に上昇しても、選択率の低下がみられず、連続運転用触媒として有利なことを示している。

実施例7

上記実施例の場合と同様の反応装置を用い、触媒-1を 30g 使用して、r-ブチロラクトンの LHSV 2.0 hr⁻¹、反応圧力 100 kg/cm²、反応管出口の H₂ 流速 14.8/hr の条件下で、反応温度 200℃、次いで引続き 210℃ で 1000 時間連続運転を行わせた結果は下表に示すとおりであつた。

反応時間	温度	反応率 (モル%)	選択率 (モル%)
100 時間	200℃	42	99.0
400 "	"	37	99.0
450 "	210℃	41	98.6
700 "	"	40	98.3
1000 "	"	40	98.2

上記結果から明らかなように、本発明の触媒は長時間の連続運転と、温度上昇とによつても、その選択性を低下させることなく活性を保持することができ、工業的に非常に価値ある触媒であることを示している。

なお、使用触媒-1の使用開始前の硬度は 250 kg/cm^2 であり、1000時間反応に使用した後の硬度は 217 kg/cm^2 であり、長時間連続運転を行つた後も触媒強度はあまり低下しなかつた。

4 前記以外の発明者

住所 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗 / 3 / 5番地
三菱油化株式会社 中央研究所内

氏名 青木 忠道

住所 同 所

氏名 伊井 直幸

特許出願人 三菱油化株式会社
代理人 弁護士 中谷 守徳

-15-

-2-

住所変更届

昭和48年9月5日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

昭和47年特許願第130003号

2 発明の名称

1,4-ブタジオール⁴¹の製法

3 住所を変更した者

特許出願人

(旧住所) 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号

(新住所) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱油化株式会社

(605) 代表者 黒川 久

修正メモ済